PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C11D 3/08, 3/10, 17/06, 11/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/17045**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juni 1996 (06.06.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04627

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. November 1995 (23.11.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 42 977.0 2. December 1994 (02.12.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BAUER, Volker [DE/DE]; Marconistrasse 13, D-40589 Düsseldorf (DE). WELLING, Hermann-Josef [DE/DE]; Ummerstrasse 125, D-41748 Viersen (DE). SCHNEPP, Kathrin [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 74, D-40595 Düsseldorf (DE). BÖCKER, Monika [DE/DE]; Im Rottfeld 14, D-42799 Leichlingen (DE). ERBS, Katrin [DE/DE]; Haydnstrasse 4, D-40724 Hilden (DE). SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-41469 Ness (DE). POETHKOW, Jörg [DE/DE]; Hasseler Richtweg 79, D-40229 Düsseldorf (DE). UPADEK, Horst [DE/DE]; Im Sandforst 26, D-40883 Ratingen (DE). KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, BY, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: WASHING OR CLEANING AGENTS CONTAINING WATER-SOLUBLE BUILDERS

(54) Bezeichnung: WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT WASSERLÖSLICHEN BUILDERSUBSTANZEN

(57) Abstract

The aim of the invention is the production, in particular by extrusion, of washing or cleaning agents with bulk densities higher than 600 g/l containing anionic and, optionally, non-ionic surfactants plus water-soluble builders such as sodium carbonate and amorphous sodium silicate to an extent such that zeolites become unnecessary or are necessary only in smaller quantities, but without causing problems in the production of the agents, particularly as regards the extrusion procedure. This aim is achieved by reducing the average zeolite content to less than 19 % by wt. (calculated on the basis of the anhydrous substance) and adding sodium carbonate and amorphous sodium silicate to give a total content of 10 to 40 % by wt. (also calculated based on the anhydrous substances), the ratio by weight of sodium carbonate to sodium silicate lying within the range 5:1 to 1:10 and at least part of the sodium carbonate being added in granular form. Preferably added are granular carbonate-containing materials which also contain amorphous silicates.

(57) Zusammenfassung

Es sollten Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttdichten oberhalb 600 g/l hergestellt werden, welche anionische und gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie wasserlösliche Buildersubstanzen wie Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilikat in dem Maße enthalten, daß auf Zeolith teilweise oder ganz verzichtet werden kann, ohne daß es selbst bei der Extrusion zu verfahrenstechnischen Problemen bei der Herstellung dieser Mittel kommt. Dies wurde dadurch erreicht, daß bei einer Beschränkung des Gehalts an Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) im Mittel auf kleiner 19 Gew.-% der Gehalt aus der Summe an Natriumcarbonat und amorphem Natriumsilikat (jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) 10 bis 40 Gew.-% beträgt, wobei das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat zu Natriumsilikat im Bereich von 5:1 bis 1:10 liegt und das eingesetzte Natriumcarbonat mindestens teilweise in Form eines Granulats vorgelegen hat. Vorteilhafterweise werden dabei carbonathaltige Granulate eingesetzt, welche zusätzlich amorphe Silikate enthalten.

5/1/2008, EAST Version: 2.2.1.0

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

"Wasch- oder Reinigungsmittel mit wasserlöslichen Buildersubstanzen"

Die Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel, welche wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung von extrudierten Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen enthalten.

Moderne, verdichtete Wasch- oder Reinigungsmittel weisen allgemein den Nachteil auf, daß sie aufgrund ihrer kompakten Struktur ein schlechteres Löseverhalten in wäßriger Flotte zeigen als beispielsweise leichtere, sprühgetrocknete Wasch- oder Reinigungsmittel des Standes der Technik. Dabei tendieren Wasch- oder Reinigungsmittel im allgemeinen zu einer um so geringeren Lösegeschwindigkeit in Wasser, je höher ihr Verdichtungsgrad ist. Zeolithe, die in Wasch- oder Reinigungsmitteln als Buildersubstanzen üblicherweise enthalten sind, tragen aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit zusätzlich zu dem verschlechterten Löseverhalten bei.

Aus dem europäischen Patent EP-B-0486 592 ist ein Verfahren zur Herstellung von Extrudaten mit hoher Dichte bekannt, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt wird. Das feste und rieselfähige Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und damit extrudierbar wird. Nach dem Austritt aus der Lochform wirken auf das System keine Scherkräfte mehr ein und die Viskosität des Systems steigt dadurch derart an, daß der extrudierte Strang auf vorherbestimmbare Extrudatdimensionen geschnitten werden kann. Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/09111 ist nun bekannt, daß in dem zu extrudierenden Vorgemisch sowohl Bestandteile, welche ein strukturviskoses Verhalten aufweisen, als auch Bestandteile, welche dilatante Eigenschaften besitzen, enthalten sein müssen. Lägen nur strukturviskos wirkende Bestandteile in dem Vorgemisch vor, so würde es aufgrund des starken Schergefälles derart erweichen, ja nahezu flüssig werden, daß der Strang nach dem Austritt aus der Lochform nicht mehr schneidfähig wäre. Es werden daher auch dilatant wirkende Bestandteile eingesetzt, welche bei steigendem Schergefälle eine steigende Plastizität aufweisen und dadurch die Schneidfähigkeit des extrudierten Stranges

sicherstellen. Die meisten Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln zeigen ein strukturviskoses Verhalten. Ein dilatantes Verhalten stellt eher die Ausnahme dar. Ein üblicher Bestandteil von herkömmlichen Wasch- oder Reinigungsmittel besitzt jedoch dilatante Eigenschaften; es sind die als Buildersubstanz und Phosphatersatz eingesetzten Alumosilikate wie Zeolith. Zeolith ist jedoch wasserunlöslich und trägt deshalb dazu bei, daß die Lösegeschwindigkeit von extrudierten Wasch- oder Reinigungsmitteln in Wasser geringer ist als die von herkömmlichen, leichteren Mitteln des Standes der Technik. Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/09111 sind zwar extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel bekannt, welche 19 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) sowie 12,5 Gew.-% Natriumcarbonat und 2,2 Gew.-% amorphes Natriumsilikat enthalten; es war jedoch nicht bekannt, daß Zeolith aus verfahrenstechnischer Sicht teilweise oder sogar ganz durch wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen ersetzt werden kann, wenn diese in bestimmter Form zugesetzt werden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttdichten oberhalb 600 g/l bereitzustellen, welche wasserlösliche Buildersubstanzen in dem Maße enthalten, daß auf Zeolith aus anwendungstechnischer Sicht teilweise oder ganz verzichtet werden kann. Ebenso bestand eine weitere Aufgabe darin, extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttdichten oberhalb 600 g/l sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen, welche die wasserlöslichen Buildersubstanzen in dem Maße enthalten, daß auf Zeolith nicht nur aus anwendungstechnischer sondern auch aus verfahrenstechnischer Sicht teilweise oder ganz verzichtet werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere ein extrudiertes Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l, welches anionische und gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie als wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilikat enthält, wobei der Gehalt an Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) kleiner als 19 Gew.-% ist und der Gehalt aus der Summe an Natriumcarbonat und amorphem Natriumsilikat (jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) 10 bis 40 Gew.-% beträgt, mit den Maßgaben, daß

das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat zu amorphem Natriumsilikat im Bereich von 5:1 bis 1:10 liegt und das eingesetzte Natriumcarbonat mindestens teilweise in Form eines Granulats vorgelegen hat.

Dabei ist es bevorzugt, daß das carbonathaltige Granulat zusätzlich amorphes Silikat, insbesondere Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:1 bis 1:4,5 enthält. Als Natriumsilikate sind vor allem solche mit einem molaren Gewichtsverhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,5 bevorzugt, wobei Disilikate und Silikate mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ bis 1:2,8 besonders vorteilhaft sind. Derartige carbonat- und silikathaltige Granulate können nach üblichen Methoden wie Sprühtrocknung, Granulierung und Kompaktierung, beispielsweise Walzenkompaktierung hergestellt werden. Einige carbonat- und silikathaltige Granulate, welche erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind im Handel beispielsweise unter den Bezeichnungen Nabion 15(R) (Handelsprodukt der Firma Rhône-Poulenc), Gransil(R) (Handelsprodukt der Firma Colin Stewart) oder Dizzil(R) G (Handelsprodukt der Firma Akzo & Nobel) erhältlich. Dabei werden derartige Carbonat-Silikat-Granulate bevorzugt, welche ein Gewichtsverhältnis Carbonat zu Silikat von 3:1 bis 1:9 und insbesondere von 2,5:1 bis 1:5 aufweisen.

Der eingesetzte, synthetische Zeolith ist vorzugsweise feinkristallin und enthält gebundenes Wasser. Geeignet sind beispielsweise Zeolith A, jedoch auch Zeolith X und Zeolith P sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C_{12}-C_{14}-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Ebenso ist es auch möglich, Zeolith-Suspensionen und Zeolith-Pulver einzusetzen. Geeignete Zeolith-Pulver weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel 10 bis 16 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und 10 bis 30 Gew.-% eines carbonat- und silikathaltigen Compounds (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Wasch- oder Reinigungsmittel jedoch 0 bis 5 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und 15 bis 40 Gew.-% eines carbonat- und silikathaltigen Compounds (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz). Bei extrudierten Mitteln ist dabei möglich, daß der Zeolith nicht nur coextrudiert wird, sondern daß der Zeolith teilweise oder ganz nachträglich, also nach dem Extrusionsschritt in das Wasch- oder Reinigungsmittel eingebracht wird. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasch- oder Reinigungsmittel, welche ein Granulat bzw. Extrudat enthalten, das im Inneren des Korns frei von Zeolith ist.

Als Ersatzstoffe für den Zeolith können auch kristalline Schichtsilikate und/oder herkömmliche Phosphate eingesetzt werden. Dabei ist es jedoch bevorzugt, daß Phosphate nur in geringen Mengen, insbesondere bis maximal 10 Gew.-%, in den Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sind.

Als kristalline Schichtsilikate sind insbesondere kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel (I) $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, geeignet. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (I) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl ß- als auch δ-Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt. Diese kristallinen Schichtsilikate sind jedoch in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise lediglich in Mengen von nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere von weniger als 8 Gew.-%, vorteilhafterweise von maximal 5 Gew.-% enthalten.

Zusätzlich zu den anorganischen Buildersubstanzen können auch organische Buildersubstanzen eingesetzt werden. Brauchbare organische Gerüstsub-

stanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Terpolymere, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und P 44 17 734.8 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxydationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen auch die bekannten Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate zu nennen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Wasch- oder Reinigungsmittel als organische Cobuilder polymere Polycarboxylate und/oder Salze von Polycarbonsäuren, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% auf.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Zeolith nicht nur aus verfahrenstechnischen Gründen teilweise oder ganz durch die carbonathaltigen Granulate ersetzt werden kann, sondern daß auch die waschtechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel und/oder extrudierten Wasch- oder Reinigungsmittel verbessert werden können. So weisen die erfindungsgemäßen Waschmittel nicht nur eine gleich gute Primärwaschleistung wie die analogen herkömmlichen, zeolithhaltigen Waschmittel ohne die carbonathaltigen Granulate und insbesondere ohne die carbonat- und silikathaltigen Compounds auf, sondern mit bevorzugten Ausführungsformen werden sogar signifikant verbesserte Primärwaschleistungen erzielt. Analoges gilt für die Vergrauungsinhibierung.

Als weitere Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel kommen insbesondere Tenside, vor allem Aniontenside sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside, aber auch kationische, amphotere oder zwitterionische Tenside in Betracht.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus

C_{12}-C_{18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12}-C_{18}-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Weitere geeignete Aniontenside sind die durch Esterspaltung der α-Sulfofettsäurealkylester erhältlichen α-Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze. Die Mono-Salze der α-Sulfofettsäurealkylester fallen schon bei ihrer großtechnischen Herstellung als wäßrige Mischung mit begrenzten Mengen an Di-Salzen an. Der Disalz-Gehalt solcher Tenside liegt üblicherweise unter 50 Gew.-% des Aniontensidgemisches, beispielsweise bis etwa 30 Gew.-%.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{16}-C_{18}-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C_{16}-C_{18}-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren

Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschtemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Fettalkylsulfaten oder C_{12}-C_{18}-Fettalkylsulfaten mit C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfaten und insbesondere C_{12}-C_{16}-Fettalkylsulfaten mit C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C_{16} bis C_{22} eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18} bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol (R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN (R) erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7-C_{21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9-C_{11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12}-C_{18}-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_8- bis C_{18}-

Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Zusätzlich zu den anionischen Tensiden können die Mittel auch Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, enthalten. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12}-C_{24}-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate und Alk(en)ylsulfate, insbesondere Alkylsulfate im angegebenen C-Kettenbereich. In herkömmlichen Extrudaten führten die Alkylsulfate im Vergleich zu den Alkylbenzolsulfonaten zu einer Verringerung der Lösegeschwindigkeit. Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Extrudate eine derart erhöhte Lösegeschwindigkeit gegenüber den herkömmlichen Extrudaten aufweisen, daß selbst bei deutlich erhöhten Alkylsulfat-Gehalten, insbesondere durch Austausch von Alkylbenzolsulfonat gegen Alkylsulfat, die Lösegeschwindigkeiten der Extrudate gleich gut bis besser sind als bei den herkömmlichen Extrudaten, welche die carbonathaltigen Granulate nicht enthielten.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden daher Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, welche 10 bis 30 Gew.-% anionische Tenside, davon vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% sulfatische Tenside und - bezogen auf die anionischen Tenside insgesamt - mindestens 15 Gew.-%, insbesondere 20 bis 100 Gew.-% sulfatische Tenside enthalten. Dabei haben sich Mittel, welche 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die vorhandenen Aniontenside, an sulfatischen Tensiden, insbesondere an Alkylsulfaten enthielten, als besonders vorteilhaft erwiesen. In einer Ausführungsform der Erfindung werden dabei Mittel bereitgestellt, welche eine extrudierte Komponente, die das carbonathaltige Granulat enthält, und mindestens eine weitere, tensidhaltige Komponente aufweist, die den überwiegenden Teil des in das Mittel insgesamt eingebrachten Alkylsulfats enthält.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12}-C_{14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9-C_{11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13}-C_{15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12}-C_{18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12}-C_{18}-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),

$$R^2\text{-}CO\text{-}N(R^3)\text{-}[Z] \qquad (II)$$

in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Poly-

hydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US-A-1,985,424, US-A-2,016,962 und US-A-2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO-A-92/06984 verwiesen. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenglykolterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionische modifizierten Derivaten von diesen.

Die Mittel können außerdem Bestandteile enthalten, welche die Löslichkeit der schweren Granulate noch weiter verbessern. Derartige Bestandteile und das Einbringen derartiger Bestandteile werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 und in der deutschen Patentanmeldung DE 42 03 031 beschrieben. Zu den bevorzugt eingesetzten Bestandteilen gehören insbesondere Fettalkohole mit 20 bis 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO

und Talgfettalkohol mit 40 EO, aber auch Fettalkohole mit 14 EO sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird. Percarbonat ist als Bestandteil ebenfalls bevorzugt. Jedoch wird Percarbonat vorzugsweise nicht coextrudiert, sondern gegebenenfalls nachträglich zugemischt.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonate, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

Es kann von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18}-C_{24}-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und

deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus und Humicola insolens gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkende Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht.

Die Mittel können auch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und

einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Die fertiggestellten Wasch- oder Reinigungsmittel können einheitlich aus Granulaten oder Extrudaten aufgebaut sein, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Granulate oder Extrudate jedoch mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet. Dies kann so aussehen, daß die Wasch- oder Reinigungsmittel aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen den Hauptbestandteil bilden. So werden vorzugsweise Bleichaktivatoren, beispielsweise N,N'-tetraacylierte Diamine wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, Enzyme enthaltende Enzymgranulate, insbesondere Protease und/oder Lipase und/oder Cellulase und/ oder Amylase, wobei Mischungen aus 2 oder 3 Enzymen besonders vorteilhaft sein können, und Parfüm nachträglich zugemischt. Die Extrudate können auch vor der Zumischung von Enzymen und der anderen Bestandteile mit weiteren feinteiligen Trockenpulvern aufbereitet werden. Beispiele hierfür sind Zeolith, Kieselsäuren und Salze von Fettsäuren, beispielsweise Calciumstearat, Bleichaktivatoren oder Mischungen aus Zeolith mit einem der anderen genannten Pulver. Insbesondere bevorzugt sind dabei Mischungen aus Zeolith und Kieselsäuren, die im Markt beispielsweise als Aerosil(R) erhältlich sind. Die Gewichtsverhältnisse Zeolith zu Kieselsäure liegen dabei vorteilhafterweise oberhalb von 1, insbesondere in einem Bereich von 200:1 bis 2:1. Es hat sich auch gezeigt, daß das Schaumverhalten für Waschmittel positiv beeinflußt werden kann, wenn der Schauminhibitor, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid, wenigstens teilweise nicht extrudiert, sondern nachträglich mit dem Extrudat vermischt wird. Dabei ist es auch möglich, daß die Oberfläche des erfindungsgemäßen Extrudats z.B. zunächst mit Zeolith oder einer zeolithhaltigen Mischung und anschließend mit einem Schauminhibitor belegt wird. Durch derartige Maßnahmen wird eine weitere Verbesserung des Einspülverhaltens der Extrudate ermöglicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Mittel, insbesondere das Extrudat dementsprechend durch nachträgliche Behandlung an der Oberfläche feinteilige Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, insbesondere das

behandelte Extrudat, und insbesondere dabei 0,1 bis 2 Gew.-% feinteiligen Zeolith auf. Analoges gilt auch für nicht-extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel.

Die Schüttdichte der erfindungsgemäß hergestellten Granulate oder Extrudate sowie der fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel liegt vorzugsweise zwischen 700 und 1200 g/l, wobei Schüttgdichten zwischen 700 und 1000 g/l und insbesondere zwischen 750 und 950 g/l besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel können nach jedem der bekannten Sprühtrocknungs-, Granulierungs-, Kompaktierungs- und/oder Mischverfahren hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist aber insbesondere in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von extrudierten Wasch- oder Reinigungsmitteln mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l, welche anionische und gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie als wasserlösliche Buildersubstanzen Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilikat enthalten. Hierbei wird gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 486 592 ein festes und rieselfähiges Vorgemisch bei Drucken bis 200 bar strangförmig verpreßt, der Strang nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten sowie das noch plastische, gegebenenfalls feuchte Rohextrudat optional einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zugeführt und anschließend getrocknet. Erfindungsgemäß werden dabei Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilikat (jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) in der Summe zwischen 10 bis 40 Gew.-% eingesetzt, wobei Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilikat im Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:10 und das Natriumcarbonat mindestens teilweise in Form eines Granulats eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben auf das gegebenenfalls getrocknete Extrudat beziehen. Dabei ist es bevorzugt, daß als carbonathaltiges Granulat ein Carbonat-Silikat-Compound eingesetzt wird, welches beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Granulierung und gegebenenfalls anschließende Kompaktierung, wie Walzenkompaktierung, hergestellt werden kann. Es ist jedoch nicht erforderlich, daß die gesamte Menge an Carbonat

oder an Carbonat und Silikat über ein derartiges Granulat bzw. Compound in das Verfahren eingebracht werden.

Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird ausdrücklich auf das europäische Patent EP-B-0486 592 sowie auf die internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A-94/09111 verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische und feuchte Rohextrudat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letzlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Die Extrudate werden dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner zugeführt. Dabei

können die extrudierten Granulate, welche Peroxy-Bleichmittel, beispielsweise Perborat-Monohydrat, enthalten, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150 °C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird dabei Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 19 Gew.-% eingesetzt, wobei sich die Mengenangaben auf das gegebenenfalls getrocknete Extrudat beziehen, und Natriumcarbonat und Natriumsilikat insbesondere als Granulat bzw. Compound in den Mengen in das Verfahren eingebracht werden, daß das Gewichtsverhältnis - jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen - Zeolith zur Summe aus Carbonat und Silikat 2:1 bis 1:2 und vorzugsweise 1,5:1 bis 1:1,5 beträgt.

In einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante wird Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) nur in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% eingesetzt. Dabei ist es möglich und kann in einigen Fällen auch bevorzugt sein, daß Zeolith nur teilweise oder gar nicht coextrudiert, sondern nachträglich zu dem Rohextrudat hinzugegeben wird. Insgesamt ist es bevorzugt, dem Rohextrudat Trockenpulver als Puderungsmittel in Mengen bis zu 5 Gew.-% zuzugeben, wobei Zeolith (wasserfreie Aktivsubstanz) vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% eingesetzt wird. Die Zugabe der Puderungsmittel kann dabei vor, während oder nach der gegebenfalls durchgeführten Trocknung erfolgen, wobei aber vorzugsweise die Zugabe nach Abschluß des gegebenenfalls durchgeführten formgebenden Verarbeitungsschrittes, der beispielsweise in einem handelsüblichen Verrunder durchgeführt wird, erfolgt.

Beispiele

Beispiel 1: Teilaustausch von Zeolith im Extrudat-Korn

Gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0486 592 wurden die folgenden erfindungsgemäßen Mittel M1, M2 und M3 sowie das Vergleichsmittel V1 durch Extrusion und anschließendes Zumischen des Bleichaktivator-Granulats, des Enzym-Granulats und des Schauminhibitor-Granulats auf Stärkebasis hergestellt. Die Extrusionsmischungen der Mittel M1 bis M3 ließen sich ohne verfahrenstechnische Probleme extrudieren. Die Rohextrudate wurden jeweils vor dem Vermischen mit einer Mischung aus Zeolith und Kieselsäure im Gewichtsverhältnis 4:1 abgepudert. Die Zusammensetzungen der fertigen Mittel in Gew.-Teilen waren wie in Tabelle 1 aufgeführt. Die Schüttdichte der fertigen Mittel lag zwischen 720 und 780 g/l. Die erfindungsgemäßen Mittel besaßen über alle getesteten Anschmutzungen bei 60 °C und einer Wasserhärte von 16 °d ein signifikant besseres Primärwaschvermögen als das Vergleichsmittel V1.

Das in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzte Nabion 15(R) ist ein Handelsprodukt der Firma Rhône-Poulenc und bestand aus 55 Gew.-% Natriumcarbonat, 29 Gew.-% Natriumdisilikat und 16 Gew.-% Wasser.

Das Rückstandsverhalten der Mittel wurde wie folgt getestet. In einer Schüssel wurden 32 g des jeweiligen Mittels in 4 l Wasser (16 °d) bei einer Temperatur von 30 °C 15 Sekunden mit der Hand vorgelöst. Dann wurde ein Nicki-Pullover dreimal untergetaucht, gedrückt und um 90 ° gedreht. Nach einer Minute wurde der Pullover aus der Waschlauge genommen und ausgewrungen. Die Waschlauge wurde abdekantiert, die Rückstände auf ein Sieb überführt und bei 40 °C getrocknet. Die jeweils ermittelten Rückstände sind in % der eingewogenen Menge in Tabelle 2 angegeben. Es fällt auf, daß - obwohl nur geringe Anteile an Zeolith durch ein sodahaltiges Compound ausgetauscht wurde - nicht nur M1 ein deutlich besseres Rückstandsverhalten aufweist als V1, sondern daß auch M2 und M3, welche erhöhte Alkylsulfatgehalte gegenüber V1 aufwiesen, ebenfalls ein verbessertes Rückstandsverhalten zeigen.

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Mittel M1 bis M3 und V1 (in Gew.-Teilen)

	V1	M1	M2	M3
C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonat	13,6	13,6	9,4	9,2
C_{12}-C_{18}-Alkylsulfat	3,9	3,9	8,0	7,9
C_{12}-C_{18}-Alkohol mit 5 EO	3,6	3,6	3,6	2,4
C_{12}-C_{18}-Fettsäureseife	0,7	0,7	0,8	0,5
Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400	1,5	1,5	1,5	2,4
Zeolith (wasserfreie Aktivsubstanz)	22,3	17,6	17,6	17,0
Natriumcarbonat	6,3	----	----	1,6
Nabion 15(R) (wasserfreie Aktivsubstanz)	----	12,0	12,0	14,1
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (Natriumsalz)	3,5	3,5	3,5	2,3
amorphes Natriumdisilikat	1,5	1,5	1,5	1,0
Perboratmonohydrat	17,4	17,4	17,4	17,7
Phosphonat	0,5	0,5	0,5	0,5
Zeolith/Kieselsäure	1,5	1,5	1,5	1,5
Tetraacetylethylendiamin	7,0	7,0	7,0	7,0
Protease-Granulat	1,6	1,6	1,6	1,6
Schauminhibitor auf Stärkebasis	3,6	3,6	3,6	3,6
Wasser und Salze aus Lösungen	11,2	10,3	10,3	8,5

Tabelle 2: Rückstandsverhalten in %

V1	24,3
M1	13,9
M2	18,9
M3	19,6

Beispiel 2: Vollaustausch von Zeolith im Extrudat-Korn

Es wurden wie in Beispiel 1 beschrieben das Vergleichsmittel V1 und die erfindungsgemäßen Mittel M4 bis M10 hergestellt, wobei sich die erfindungsgemäßen Mittel M4 bis M10 von V1 dadurch unterschieden, daß sie anstelle des Zeoliths, des Natriumcarbonats und des Acrylsäure-Maleinsäure-Polymeren die in Tabelle 3 angegebenen Builder-Kombinationen aufwiesen. Die Extrusionsmischungen der Mittel M4 bis M10 ließen sich ohne verfahrenstechnische Probleme extrudieren, obwohl die zu extrudierenden Mischungen keinen Zeolith enthielten.

Das Primärwaschvermögen der erfindungsgemäßen Mittel M4 bis M10 war an Fett/Pigment-Anschmutzungen, eiweißhaltigen Anschmutzungen und hochfetthaltigen Anschmutzungen signifikant besser als das des Vergleichsbeispiels V1 (Tabelle 4). Lediglich an bleichbaren Anschmutzungen (Rotwein und Tee) waren die Leistungen der erfindungsgemäßen Mittel M4 bis M10 gegenüber V1 gleich bis nur leicht verbessert. Ebenso war die Vergrauung der Gewebe, die mit den Mitteln M4 bis M10 gewaschen worden waren, wesentlich geringer als bei Verwendung von V1. Überraschenderweise wiesen einige Gewebe nach 25 Wäschen mit den erfindungsgemäßen Mitteln M4 bis M10 sogar bessere Remissionswerte auf als vor den Wäschen (Tabelle 5). Zusätzlich wurden nach 25 Wäschen auch die Aschegehalte einzelner Textilproben bestimmt (Tabelle 6). Die Aschewerte für die mit den erfindungsgemäßen Mitteln gewaschenen Geweben waren über alle Gewebe nicht signifikant schlechter als für die mit V1 gewaschenen Gewebe.

Die anwendungstechnische Prüfung erfolgte dabei unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,0 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt, wobei das Testgewebe zur Prüfung des Primärwaschvermögens mit üblichen Testanschmutzungen imprägniert war und zur Prüfung der Vergrauungsinhibierung und der Aschebestimmung aus weißem Gewebe bestand. Als weiße Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, WFK), Nessel (BN), Wirkware (Baumwolltrikot; B) und Frottiergewebe (FT) verwendet.

Waschbedingungen für Primärwaschvermögen und Vergrauungsinhibierung: Leitungswasser von 23 °d (äquivalent 230 mg CaO/l), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine 80 g, Waschtemperatur 90 °C, Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1:5,7, 3maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen.

Anschmutzungen: Staub-Wollfett auf Baumwolle (SW-B)
Staub-Hautfett auf Baumwolle (SH-B)
Staub-Hautfett auf veredelter Baumwolle (SH-BV)
Staub-Hautfett auf Mischgewebe aus Polyester und veredelter Baumwolle (SH-PBV)
Milch-Ruß auf Baumwolle (MR-B)
Milch-Kakao auf Baumwolle (MK-B)

Primärwaschvermögen: 5fach-Bestimmung
Vergrauungsinhibierung und Aschebestimmung: 25 Wäschen

Tabelle 3: Zusammensetzungen der Builderkombinationen in den Mitteln M4 bis M10 (in Gew.-Teilen)

	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Nabion 15(R) (wasserfreie Aktivsubstanz)	25	25	20	20	20	20	20
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (Natriumsalz)	5	--	10	7,5	5	2,5	--
Natriumcitrat-Dihydrat (wasserfreie Aktivsubstanz)	--	5	--	2,5	5	7,5	10

Tabelle 4: Primärwaschvermögen (Remission in %)

	V1	M4	M6	M7	M8	M9
SW-B	67,7	73,8	73,3	72,5	71,9	71,0
SH-B	60,3	64,5	63,7	62,4	63,7	61,2
SH-BV	71,1	74,2	74,7	74,4	75,2	74,7
SH-PBV	64,9	69,4	71,0	68,5	68,9	68,0
Ø	66,0	70,5	70,7	69,5	69,9	68,7
MR-B	74,9	78,4	78,4	78,2	78,2	78,0
MK-B	77,4	80,4	79,9	79,4	80,3	79,0
Ø	76,2	79,4	79,2	78,8	79,3	78,5

Tabelle 5: Vergrauungsinhibierung (Remission in %)

	WFK	BN	B	FT	Ø
Anfangs-wert	86,0	82,0	83,9	82,9	83,7
V1	73,6	74,5	69,4	70,8	72,1
M4	82,6	85,6	85,4	83,6	84,3
M5	83,9	86,7	85,9	83,9	85,1
M6	81,8	85,4	84,6	82,9	83,7
M7	81,5	84,5	84,0	82,8	83,2
M8	81,3	83,5	83,6	82,1	82,6
M9	81,1	84,1	84,2	82,2	82,9
M10	80,5	84,3	83,6	81,8	82,6

Tabelle 6: Asche-Werte

Mittel	Gew.-% Asche				
	WFK	BN	FT	B	Ø
Anfangswert	0,70	0,10	0,62	0,67	0,52
V1	5,94	3,01	2,65	3,49	3,77
M7	5,29	3,31	3,45	3,31	3,84
M9	5,99	3,57	3,04	2,96	3,89
M10	5,78	3,27	3,07	2,72	3,71

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere extrudiertes Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l, enthaltend anionische und gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie als wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilikat, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) im Mittel kleiner als 19 Gew.-% ist und der Gehalt aus der Summe an Natriumcarbonat und amorphem Natriumsilikat (jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) 10 bis 40 Gew.-% beträgt, mit den Maßgaben, daß das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat zu amorphem Natriumsilikat im Bereich von 5:1 bis 1:10 liegt und das eingesetzte Natriumcarbonat mindestens teilweise in Form eines Granulats vorgelegen hat.

2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carbonathaltige Granulat zusätzlich amorphes Silikat enthält.

3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 16 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und 10 bis 30 Gew.-% eines carbonat- und silikathaltigen Compounds (bezogen auf die wasserfreien Aktivsubstanzen) enthält.

4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 bis 5 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und 15 bis 40 Gew.-% eines carbonat- und silikathaltigen Compounds (bezogen auf die wasserfreien Aktivsubstanzen) enthält.

5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 30 Gew.-% anionische Tenside, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% sulfatische Tenside und - bezogen auf die anionischen Tenside - mindestens 15 Gew.-%, insbesondere 20 bis 100 Gew.-% sulfatische Tenside enthält.

6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Carbonat-Silikat-Granulat mit einem

Gewichtsverhältnis Carbonat zu Silikat von 3:1 bis 1:9, vorzugsweise von 2,5:1 bis 1:5 enthält.

7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als organische Cobuilder polymere Polycarboxylate und/oder Salze von Polycarbonsäuren, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% enthält.

8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel durch nachträgliche Behandlung an der Oberfläche feinteilige Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das behandelte Mittel, insbesondere das behandelte Extrudat, und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% feinteiligen Zeolith aufweist.

9. Verfahren zur Herstellung eines extrudierten Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Schüttdichte oberhalb 600 g/l, enthaltend anionische und gegebenfalls nichtionische Tenside sowie als wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilikat, wobei ein festes und rieselfähiges Vorgemisch bei Drucken bis 200 bar strangförmig verpreßt, der Strang nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten sowie das noch plastische, gegebenenfalls feuchte Rohextrudat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zugeführt und anschließend getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilikat (jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) in der Summe zwischen 10 bis 40 Gew.-% eingesetzt werden, wobei Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilikat im Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:10 und das Natriumcarbonat mindestens teilweise in Form eines Granulats eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben auf das gegebenenfalls getrocknete Extrudat beziehen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als carbonathaltiges Granulat ein Carbonat-Silikat-Compound eingesetzt wird,

welches durch Sprühtrocknung oder Granulierung und gegebenenfalls anschließende Kompaktierung hergestellt wurde.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 19 Gew.-%, wobei sich die Mengenangaben auf das gegebenenfalls getrocknete Extrudat beziehen, und Natriumcarbonat und Natriumsilikat insbesondere als Granulat bzw. Compound in den Mengen eingesetzt werden, daß das Gewichtsverhältnis - jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen - Zeolith zur Summe aus Carbonat und Silikat 2:1 bis 1:2 und vorzugsweise 1,5:1 bis 1:1,5 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Rohextrudat Trockenpulver als Puderungsmittel in Mengen bis zu 5 Gew.-% zugegeben wird, wobei Zeolith (wasserfreie Aktivsubstanz) vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation pplication No
PCT/EP 95/04627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/08 C11D3/10 C11D17/06 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE,A,44 05 511 (HENKEL KGAA) 24 August 1995 see page 2, line 17 - line 40; claims 1,5,7-9; examples	1-4,6,7
A	DE,A,42 35 646 (HENKEL KGAA) 28 April 1994 cited in the application see claims 1,8-12; examples	1,2,5,9
A	WO,A,91 02047 (HENKEL KGAA) 21 February 1991 cited in the application see claims; example 8	1,2,5,9
A	US,A,4 075 117 (MORTON EDGAR J ET AL) 21 February 1978 see claims 1-3; examples 1,2,4	1,2,4,5

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 April 1996	17.04.96

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Grittern, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

5/1/2008, EAST Version: 2.2.1.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatior pplication No
PCT/EP 95/04627

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 267 042 (UNILEVER) 11 May 1988 see claim 1; examples ---	1,4,5
P,A	DE,A,43 20 358 (HENKEL KGAA) 22 December 1994 see claims 1,7,13,15-19 -----	1,9

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

5/1/2008, EAST Version: 2.2.1.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internation pplication No
PCT/EP 95/04627

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4405511	24-08-95	AU-B-	1756895	04-09-95
		WO-A-	9522592	24-08-95
DE-A-4235646	28-04-94	CA-A-	2147744	28-04-94
		WO-A-	9409111	28-04-94
		EP-A-	0665879	09-08-95
		JP-T-	8502312	12-03-96
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A-	3926253	14-02-91
		DE-A-	4010533	10-10-91
		AT-T-	107352	15-07-94
		DE-D-	59006160	21-07-94
		EP-A-	0486592	27-05-92
		ES-T-	2055441	16-08-94
		JP-T-	5500076	14-01-93
		US-A-	5318733	07-06-94
		AT-T-	107350	15-07-94
		DE-D-	59101947	21-07-94
		WO-A-	9115567	17-10-91
		EP-A-	0523099	20-01-93
		ES-T-	2055599	16-08-94
		US-A-	5382377	17-01-95
US-A-4075117	21-02-78	NONE		
EP-A-0267042	11-05-88	AU-B-	597743	07-06-90
		AU-B-	8065887	12-05-88
		CA-A-	1303939	23-06-92
		JP-A-	63140000	11-06-88
DE-A-4320358	22-12-94	WO-A-	9500629	05-01-95

5/1/2008, EAST Version: 2.2.1.0

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 95/04627

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/08 C11D3/10 C11D17/06 C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE,A,44 05 511 (HENKEL KGAA) 24.August 1995 siehe Seite 2, Zeile 17 - Zeile 40; Ansprüche 1,5,7-9; Beispiele ---	1-4,6,7
A	DE,A,42 35 646 (HENKEL KGAA) 28.April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,8-12; Beispiele ---	1,2,5,9
A	WO,A,91 02047 (HENKEL KGAA) 21.Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiel 8 ---	1,2,5,9
A	US,A,4 075 117 (MORTON EDGAR J ET AL) 21.Februar 1978 siehe Ansprüche 1-3; Beispiele 1,2,4 --- -/--	1,2,4,5

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3.April 1996	17 -04- 1996
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

5/1/2008, EAST Version: 2.2.1.0

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 95/04627

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 267 042 (UNILEVER) 11.Mai 1988 siehe Anspruch 1; Beispiele ---	1,4,5
P,A	DE,A,43 20 358 (HENKEL KGAA) 22.Dezember 1994 siehe Ansprüche 1,7,13,15-19 -----	1,9

1

5/1/2008, EAST Version: 2.2.1.0

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04627

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-4405511	24-08-95	AU-B-	1756895	04-09-95
		WO-A-	9522592	24-08-95
DE-A-4235646	28-04-94	CA-A-	2147744	28-04-94
		WO-A-	9409111	28-04-94
		EP-A-	0665879	09-08-95
		JP-T-	8502312	12-03-96
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A-	3926253	14-02-91
		DE-A-	4010533	10-10-91
		AT-T-	107352	15-07-94
		DE-D-	59006160	21-07-94
		EP-A-	0486592	27-05-92
		ES-T-	2055441	16-08-94
		JP-T-	5500076	14-01-93
		US-A-	5318733	07-06-94
		AT-T-	107350	15-07-94
		DE-D-	59101947	21-07-94
		WO-A-	9115567	17-10-91
		EP-A-	0523099	20-01-93
		ES-T-	2055599	16-08-94
		US-A-	5382377	17-01-95
US-A-4075117	21-02-78	KEINE		
EP-A-0267042	11-05-88	AU-B-	597743	07-06-90
		AU-B-	8065887	12-05-88
		CA-A-	1303939	23-06-92
		JP-A-	63140000	11-06-88
DE-A-4320358	22-12-94	WO-A-	9500629	05-01-95

5/1/2008, EAST Version: 2.2.1.0